

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 11 月 1 日 (01.11.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/81471 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 71/12, 67/00, C08G 65/48 Hiroshi) [JP/JP]; 〒299-0261 千葉県袖ヶ浦市福王台 3-10-1-5-33 Chiba (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/03458
- (22) 国際出願日: 2001 年 4 月 23 日 (23.04.2001) (74) 代理人: 弁理士 小栗昌平, 外(OGURI, Shohei et al.); 〒107-6028 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル28階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, SG, US.
- (30) 優先権データ:
特願2000-123499 2000 年 4 月 25 日 (25.04.2000) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒530-8205 大阪府大阪市北区堂島浜一丁目2番6号 Osaka (JP). 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 加茂 弘 (KAMO,

(54) Title: RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 樹脂組成物

(57) Abstract: A resin composition whose color tone, moldability, heat resistance, flame retardancy, and mechanical properties are simultaneously on sufficiently high levels and which, in particular, has significantly good color tone and is extremely reduced in foreign substance content. The resin composition is obtained by melt-kneading (A) 99 to 1 wt.% functional polyphenylene ether resin obtained by reacting a mixture comprising (a) 100 parts by weight of a polyphenylene ether and (b) 0.01 to 10.0 parts by weight of a modifier selected among a conjugated nonaromatic diene compound, a dienophile compound having one dienophile group, and precursors of these diene and dienophile compounds at a temperature which is not lower than room temperature and is not higher than the melting point of the ingredient (a), together with (B) 1 to 99 wt.% liquid-crystal polyester.

[続葉有]

WO 01/81471 A1

即ち、本発明は、(A) (a) ポリフェニレンエーテル100重量部と、(b) 共役非芳香族ジエン化合物、1個のジエノフィル基を有するジエノフィル化合物、又はこれらのジエン又はジエノフィル化合物の前駆体より選択される変性剤0.01~10.0重量部との混合物を、室温以上かつ(a)の融点以下の反応温度で反応して得られる官能化されたポリフェニレンエーテル樹脂99~1重量%と、(B) 液晶ポリエステル1~99重量%を溶融混練して得られる樹脂組成物である。

明 細 書

樹脂組成物

<技術分野>

本発明は、射出成形や押出成形などによって得られる成形品などに利用できる耐熱性、難燃性、成形加工性、機械特性バランスに優れ、特に色調と異物の少なさに極めて優れた新規な樹脂組成物に関するものである。

<背景技術>

一般に、ポリフェニレンエーテルは耐熱性、耐熱水性、寸法安定性および機械的、電氣的性質などの優れた性質を有する樹脂であるが、一方、その熔融粘度が高いために成形性が悪い、また耐薬品性が悪い、耐衝撃性が低い等の欠点を有している。ポリフェニレンエーテルのこのような欠点を改良するためポリフェニレンエーテルと他の樹脂とのアロイ化、あるいはポリフェニレンエーテルの変性が従来から行われてきた。

例えばポリフェニレンエーテルの変性に関連する技術として、特公昭52-19864号公報、特公昭52-30991号公報には、ポリフェニレンエーテルを溶液状態で、ラジカル発生剤の存在下で、スチレン及び無水マレイン酸、あるいは、他の重合可能な変性用化合物と混合し、長時間重合することにより官能化ポリフェニレンエーテルを得る方法が提案されている。しかし、これらの方法では、溶解、重合工程、更には、溶媒除去工程が必要であり、設備面・エネルギー面でコストが割高なものになる。

また、特公平3-52486号公報、米国特許第4654405号、特開昭62-132924号公報、米国特許第4888397号、特表昭63-500803号公報、特開昭63-54425号公報には、ポリフェニレンエーテルをラジカル発生剤の存在下、または、ラジカル発生剤が非存在下で、無水マレイン酸、あるいは、他の反応可能な変性用化合物と混合し、熔融混練などの熔融状態で変

性し、官能化ポリフェニレンエーテルを得る方法が提案されている。しかし、これらの方法では、ポリフェニレンエーテルを溶融混練できる温度が非常に高温であることと、ポリフェニレンエーテルの溶融粘度が非常に高いことから、反応温度が非常に高くなるために種々の問題が発生している。

即ち、従来の溶融混練法で得た官能化ポリフェニレンエーテルは加工温度が分解温度に近いために、熱劣化による変色が起こり、この官能化ポリフェニレンエーテルは色調に問題を生ずる。さらにポリフェニレンエーテル由来の炭化物として黒色異物が成形品に残り、絶縁性や外観低下を招くものである。従って、従来技術で得られる官能化ポリフェニレンエーテルは設備面・エネルギー面での問題があるか、又は、色調と外観、耐熱性、機械物性のバランスが不十分なため、産業界の要求に十分応えるものではなかった。

一方、ポリフェニレンエーテルと他の樹脂とのアロイ化に関連する技術として、例えば米国特許第4386174号、特開昭56-115357号公報に、液晶ポリエステルにポリフェニレンエーテルなどの重合体を配合し、ポリフェニレンエーテルの溶融加工性を改良することが提案されているが、十分とはいえないものであった。また特開平2-97555号公報には、はんだ耐熱性を向上させる目的で液晶ポリエステルに各種のポリアリレンオキサイドを配合することが提案され、さらには米国特許第5498689号、特開平6-122762号公報には、アミン類で変性したポリフェニレンエーテルと液晶ポリエステルの配合することが提案されているが、いずれも色調と異物の少なさや耐熱性と成形加工性の両立という観点においては十分とはいえないものであった。

本発明は、色調と成形加工性と耐熱性と難燃性と機械特性が同時に十分なレベルで達成でき、特に色調と異物の少なさに極めて優れる樹脂組成物を提供することを目的とする。

<発明の開示>

本発明者は、上記課題を達成するため鋭意研究を重ねた結果、特定の変性方法によって得られた官能化されたポリフェニレンエーテル樹脂と液晶ポリエステル

を配合することにより、色調と異物の少なさと成形加工性と耐熱性と難燃性と機械特性が同時に十分なレベルで達成でき、特に色調と異物の少なさに極めて優れる樹脂組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、

1. (A) (a) ポリフェニレンエーテル100重量部と、(b) 共役非芳香族ジエン化合物、1個のジエノフィル基を有するジエノフィル化合物、又はこれらのジエン又はジエノフィル化合物の前駆体より選択される変性剤0.01~10.0重量部との混合物を、室温以上かつ(a)の融点以下の反応温度で反応して得られる官能化されたポリフェニレンエーテル樹脂99~1重量%と、(B)液晶ポリエステル1~99重量%を溶融混練して得られる樹脂組成物、

2. (A) 官能化されたポリフェニレンエーテル樹脂が、平均粒子径10~500 μ mの粉体である上記1に記載の樹脂組成物、

3. (A) 官能化されたポリフェニレンエーテル樹脂を得るための反応温度が、室温以上かつ(a)のガラス転移温度以下の範囲である上記1に記載の樹脂組成物、

4. (A) 官能化されたポリフェニレンエーテル樹脂を得るための反応温度が、120℃以上220℃以下の範囲である上記1に記載の樹脂組成物、

5. (b) 変性剤が、(i) 炭素-炭素二重結合と(ii) 少なくとも1個のカルボキシル基、酸化アシル基、イミノ基、イミド基、水酸基、エポキシ基のうち少なくとも1種とを分子構造内に持つ化合物である上記1に記載の樹脂組成物、

6. (b) 変性剤が、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、フェニルマレイミド、イタコン酸、グリシジルメタクリレート of the いずれかである上記1に記載の樹脂組成物、

7. (b) 変性剤が、無水マレイン酸である上記1に記載の樹脂組成物、

8. (A) と (B) の合計100重量部に対して、(C) 多価金属元素を含有する化合物が0.001~5重量部添加された上記1に記載の樹脂組成物、

9. (C) 多価金属元素を含有する化合物が、ZnO、ZnS、SnO、SnS、ステアリン酸亜鉛、酢酸亜鉛およびMgOから選ばれる1種以上である上記1に

記載の樹脂組成物、

10. (A) と (B) の合計 100 重量部に対して、(D) 無機充填剤が 0.1 ~ 200 重量部添加された上記 1 に記載の樹脂組成物、

11. (A) と (B) の合計 100 重量部に対して、(D) 無機充填剤が 0.1 ~ 200 重量部添加された上記 8 に記載の樹脂組成物、

12. 上記 1 から 11 のいずれかに記載の樹脂組成物から成形することにより得られる耐熱部品、

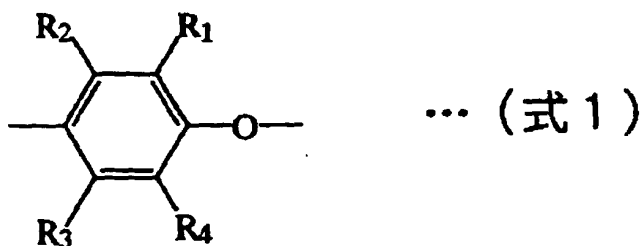
13. 耐熱部品が自動車用耐熱部品または事務機器用耐熱部品である上記 12 に記載の耐熱部品、
を提供するものである。

<発明を実施するための最良の形態>

以下、本願発明について具体的に説明する。

本発明で用いる (A) 官能化されたポリフェニレンエーテル樹脂は、(a) ポリフェニレンエーテル 100 重量部と、(b) 共役非芳香族ジエン化合物、1 個のジエノフィル基を有するジエノフィル化合物、又は、これらのジエン又はジエノフィル化合物の前駆体より選択される変性剤 0.01 ~ 10.0 重量部との混合物を、室温以上かつ (a) の融点以下の反応温度で反応して得られる。

本発明の (a) ポリフェニレンエーテルとは、(式 1) の繰り返し単位構造



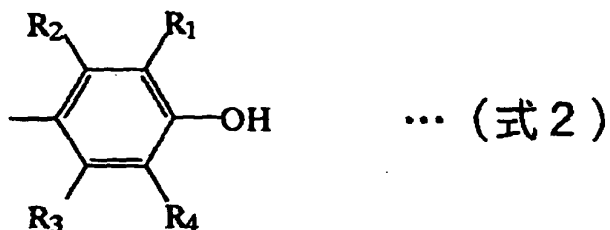
(R₁、R₄ は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン原子、第一級もしくは第二級の低級アルキル、フェニル、アミノアルキル、炭化水素オキシを表わす。R₂、R₃ は、それぞれ独立して、水素、第一級もしくは第二級の低級アルキル、フェニル

を表わす。) からなり、還元粘度 (0.5 g/dl、クロロホルム溶液、30℃測定) が、0.15~1.0 dl/g の範囲にあるホモ重合体及び/または共重合体である。さらに好ましい還元粘度は、0.20~0.70 dl/g の範囲、最も好ましくは0.40~0.60 の範囲である。

このポリフェニレンエーテルの具体的な例としては、ポリ (2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ (2-メチル-6-エチル-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ (2-メチル-6-フェニル-1, 4-フェニレンエーテル)、ポリ (2, 6-ジクロロ-1, 4-フェニレンエーテル) 等が挙げられ、さらに、2, 6-ジメチルフェノールと他のフェノール類 (例えば、2, 3, 6-トリメチルフェノールや2-メチル-6-ブチルフェノール) との共重合体のようなポリフェニレンエーテル共重合体も挙げられる。中でもポリ (2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)、2, 6-ジメチルフェノールと2, 3, 6-トリメチルフェノールとの共重合体が好ましく、さらにポリ (2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル) が好ましい。

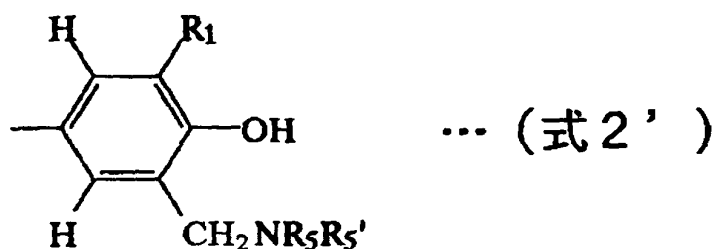
本発明で使用する (a) ポリフェニレンエーテルの製造方法の例として、米国特許第3306874号明細書記載の第一銅塩とアミンのコンプレックスを触媒として用い、2, 6-キシレノールを酸化重合する方法がある。米国特許第3306875号、同第3257357号および同第3257358号の明細書、特公昭52-17880号および特開昭50-51197号および同63-152628号の各公報等に記載された方法も (a) ポリフェニレンエーテルの製造方法として好ましい。

本発明の (a) ポリフェニレンエーテルの末端構造は、下記 (式2) の構造であることが好ましい。



〔式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は、それぞれ前記(式1)における R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 と同様に定義される。〕

さらに、本発明のポリフェニレンエーテル(a)の末端構造は、下記(式2')の構造を有することが更に好ましい。



〔式中、 R_5 、 R_5' は水素またはアルキル基を表す。〕

本発明では、融点を持つ結晶性ポリフェニレンエーテルを原料であるポリフェニレンエーテルとして用いる。

結晶性ポリフェニレンエーテルとその融点の関係を示した文献としては、例えば、Journal of Polymer Science, Part A-2 (6) 1141-1148頁(1968年)、European Polymer Journal (9) 293-300頁(1973年)、Polymer (19) 81-84頁(1978年)などがある。

本発明では、(a)ポリフェニレンエーテルの融点は、(a)に対する示差熱走査型熱量計(DSC)の測定において、 $20^{\circ}C/分$ で昇温するときに得られる温度-熱流量グラフで観測されるピークのピークトップ温度で定義され、ピークトップ温度が複数ある場合にはその内の最高の温度で定義される。

本発明のポリフェニレンエーテル (a) は、溶液より沈殿して得られる粉末状のもので、融点が $240^{\circ}\text{C} \sim 260^{\circ}\text{C}$ のポリフェニレンエーテルであることが好ましい。また、このパウダーは DSC 測定におけるピークから得られる融解熱 (ΔH) が 2 J/g 以上であることが好ましい。

本発明で用いる (b) 変性剤は、共役非芳香族ジエン化合物、1 個のジェノフィル基を有するジェノフィル化合物、又は、これらのジエン又はジェノフィル化合物の前駆体より選択される変性剤である。中でも変性剤 (b) は、(i) 炭素-炭素二重結合と (ii) 少なくとも 1 個のカルボキシル基、酸化アシル基、イミノ基、イミド基、水酸基、エポキシ基の内少なくとも 1 種とを分子構造内に持つ化合物であることが好ましい。好ましい変性剤としては、例えば、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、フェニルマレイミド、イタコン酸、グリシジルメタクリレート、スチレン、アクリル酸、メチルアクリレート、メチルメタアクリレート、ステアリルアクリレート、アリルアルコール、アクリルアミド、などが挙げられる。中でも無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、フェニルマレイミド、イタコン酸、グリシジルメタクリレートのいずれかであることが更に好ましく、無水マレイン酸であることが極めて好ましい。

本発明の (b) 変性剤の配合量は、(a) ポリフェニレンエーテル 100 重量部に対して、 $0.01 \sim 10.0$ 重量部である。好ましくは $0.1 \sim 5.0$ 重量部であり、さらに好ましくは $0.5 \sim 3.0$ 重量部である。(b) 変性剤が 0.01 重量部未満の場合、官能基の量が不十分であり、 10.0 重量部を越える場合、官能化されたポリフェニレンエーテル樹脂中に未反応の変性剤 (b) が多量に残留し、成形する際にシルバーストリークスの原因になる。

本発明において (a) ポリフェニレンエーテルと (b) 変性剤を反応させる反応温度は、室温以上かつ (a) の融点以下の温度である。反応温度が室温未満の場合、(a) ポリフェニレンエーテルと (b) 変性剤は充分反応しない。ここで室温とは、 27°C である。反応温度が (a) ポリフェニレンエーテルの融点を越える場合、(a) が融解し粘度が上昇するため、(b) 変性剤との混合が阻害され、反応は促進しない。この時、(a) と (b) とを強力に混練して反応を促進すると、

混練時の発熱により (a) ポリフェニレンエーテルの色調が悪くなる。

さらに反応温度は、室温以上かつ (a) ポリフェニレンエーテルのガラス転移温度以下であることが好ましく、特に好ましい範囲は 100～230℃、最も好ましい範囲は 120～220℃である。

本発明において、反応圧力は 0～2 MPa の範囲であることが好ましく、さらに 0～1 MPa の範囲であることが極めて好ましい。

本発明の (A) 官能化されたポリフェニレンエーテル樹脂は固体状であり、さらに平均粒子径 10～500 μm の粉体であることが好ましい。ここで平均粒子径とは、粉体を振動ふるいで各粒径に分別し、各ふるいに残った粉体の重量を測定し、全粉体重量の 50% の量が残ったふるいの中で最も細かいふるいの目の大きさをもって表す。(A) 官能化されたポリフェニレンエーテル樹脂の平均粒子径はさらに 20～400 μm が好ましく、50～300 μm であることがより好ましい。平均粒子径が 10 μm 未満だと、飛散などの問題で取り扱いにくく、500 μm より大きいと、本発明の樹脂組成物から得られる成形体の色調と黒色異物の少なさと耐熱性と難燃性が同時に十分なレベルで達成できず好ましくない。

本発明の (a) ポリフェニレンエーテルと (b) 変性剤との反応方法は特に限定されるものではないが、反応器としてパドルドライヤーを用い製造することが好ましい。ジャケット温度を所望の温度に設定したパドルドライヤーを用いることにより、効率的に製造することができる。

さらに反応器としてヘンシェルミキサーを用い製造することが好ましい。ヘンシェルミキサーを用いると、(a) ポリフェニレンエーテルと (b) 変性剤を効率的に混合でき、かつ、剪断発熱により加熱でき、温度制御も可能であり、本発明の官能化されたポリフェニレンエーテル樹脂を効率的に製造することができる。また、(b) 変性剤をガス状にして流通させて反応させてもよい。

さらに本発明の (A) 官能化されたポリフェニレンエーテル樹脂は反応助剤を添加して製造することが可能である。この反応助剤としては、ラジカル発生剤、酸、塩基、有機塩、無機塩が好ましい。ラジカル発生剤としては、ジアルキルパーオキサイド、ジアシルパーオキサイド、パーオキシカーボネート、ヒドロパー

オキサイド、パーオキシケタール等が挙げられる。

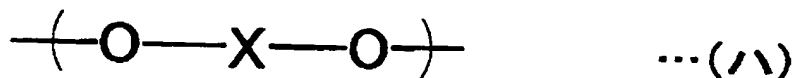
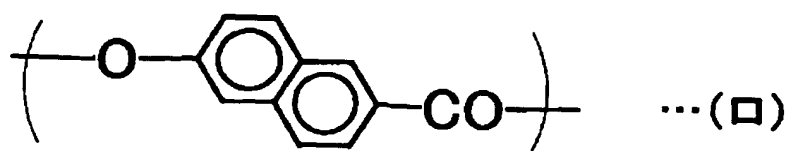
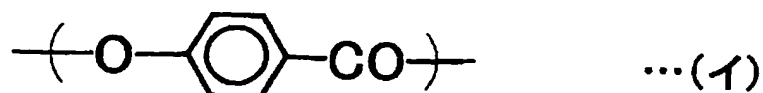
また、本発明の（A）官能化されたポリフェニレンエーテル樹脂は、実質上、全ての分子鎖が官能化されたポリフェニレンエーテルでもよいし、官能化されていないポリフェニレンエーテル分子鎖と官能化されたポリフェニレンエーテル分子鎖が混在した物であってもよい。ただし、色調と異物の少なさの観点から、すべての分子鎖に対する官能化されたポリフェニレンエーテル分子鎖の割合は、70%以上が好ましく、80%以上がより好ましく、90%以上がより好ましく、さらに95%以上が好ましい。

さらに（a）ポリフェニレンエーテル100重量部に対して、（b）変性剤が0.01～10.0重量部付加されていることが好ましい。この付加量は、さらに好ましくは0.1～5.0重量部、より好ましくは0.1～1.0重量部である。この付加量が0.01重量未満だと、（B）成分とのアロイに不十分である。一方、10.0重量部より多いと、本発明の樹脂組成物から得られる成形品の耐熱性の低下や色調の低下の原因になる。

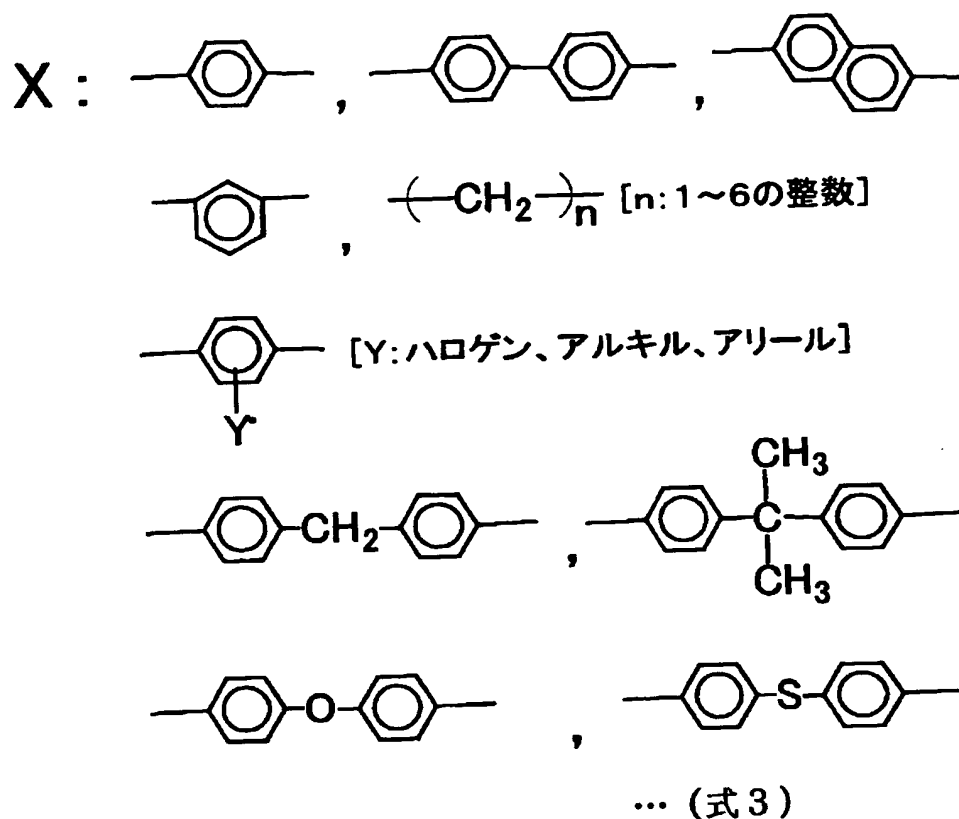
また、本発明の（A）官能化されたポリフェニレンエーテル樹脂は、本発明の特徴を損なわない範囲で、芳香族ビニル系重合体を含んでいてもよい。芳香族ビニル系重合体とは、例えば、アタクティックポリスチレン、シンジオタクティックポリスチレン、ハイインパクトポリスチレン、アクリロニトリルースチレン共重合体などが挙げられる。ポリフェニレンエーテル樹脂と芳香族ビニル系重合体との混合物を用いる場合は、耐熱性の観点から、ポリフェニレンエーテル樹脂と芳香族ビニル系重合体との合計量に対して、ポリフェニレンエーテル樹脂が70wt%以上、好ましくは80wt%以上、さらに好ましくは90wt%以上である。

本発明の（B）液晶ポリエステルはサーモトロピック液晶ポリマーと呼ばれるポリエステルで、公知のものを使用できる。例えば、p-ヒドロキシ安息香酸およびポリエチレンテレフタレートの主構成単位とするサーモトロピック液晶ポリエステル、p-ヒドロキシ安息香酸および2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸を主構成単位とするサーモトロピック液晶ポリエステル、p-ヒドロキシ安息香酸お

よび4, 4'-ジヒドロキシビフェニルならびにテレフタル酸を主構成単位とするサーモトロピック液晶ポリエステルなどが挙げられ、特に制限はない。本発明で使用する(B)液晶ポリエステルとしては、下記構造単位(イ)、(ロ)、および必要に応じて(ハ) および/または(ニ) からなるものが好ましく用いられる。



ここで、構造単位(イ)、(ロ)はそれぞれ、p-ヒドロキシ安息香酸から生成したポリエステルの構造単位と、2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸から生成した構造単位である。構造単位(イ)、(ロ)を使用することで、優れた耐熱性、流動性や剛性などの機械的特性のバランスに優れた本発明の熱可塑性樹脂組成物を得ることができる。上記構造単位(ハ)、(ニ)中のXは、下記(式3)よりそれぞれ任意に1種あるいは2種以上選択することができる。



構造式 (ハ) において好ましいのは、エチレングリコール、ハイドロキノン、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、2, 6-ジヒドロキシナフタレンまたはビスフェノール A から生成した構造単位であり、さらに好ましいのは、エチレングリコール、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、ハイドロキノンであり、特に好ましいのは、エチレングリコール、4, 4'-ジヒドロキシビフェニルである。

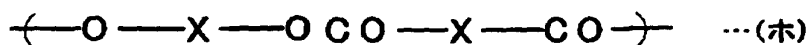
構造式 (ニ) において好ましいのは、テレフタル酸、イソフタル酸または 2, 6-ジカルボキシナフタレンから生成した構造単位であり、さらに好ましいのは、テレフタル酸、イソフタル酸である。

構造式 (ハ) および構造式 (ニ) は、上記に挙げた構造単位を少なくとも 1 種あるいは 2 種以上を併用することができる。具体的には、2 種以上併用する場合、構造式 (ハ) においては、1) エチレングリコールから生成した構造単位／ハイドロキノンから生成した構造単位、2) エチレングリコールから生成した構造単位／4, 4'-ジヒドロキシビフェニルから生成した構造単位、3) ハイドロキ

ノンから生成した構造単位／4，4′-ジヒドロキシビフェニルから生成した構造単位、などを挙げることができる。

また、構造式（二）においては、1）テレフタル酸から生成した構造単位／イソフタル酸から生成した構造単位、2）テレフタル酸から生成した構造単位／2，6-ジカルボキシナフタレンから生成した構造単位、などを挙げることができる。ここでテレフタル酸量は2成分中、好ましくは40重量%以上、さらに好ましくは60重量%以上、特に好ましくは80重量%以上である。テレフタル酸量を2成分中40重量%以上とすることで、比較的流動性、耐熱性が良好な樹脂組成物となる。液晶ポリエステル（B）成分中の構造単位（イ）、（ロ）、（ハ）、（ニ）の使用分割は特に限定されない。ただし、構造単位（ハ）と（ニ）は基本的にほぼ等モル量となる。

また、構造単位（ハ）、（ニ）からなる構造単位（ホ）を、（B）成分中の構造単位として使用することもできる。具体的には、1）エチレングリコールとテレフタル酸から生成した構造単位、2）ヒドロキノンとテレフタル酸から生成した構造単位、3）4，4′-ジヒドロキシビフェニルとテレフタル酸から生成した構造単位、4）4，4′-ジヒドロキシビフェニルとイソフタル酸から生成した構造単位、5）ビスフェノールAとテレフタル酸から生成した構造単位、などを挙げることができる。



本発明の（B）液晶ポリエステル成分には、必要に応じて本発明の目的を損なわない程度の少量の範囲で、他の芳香族ジカルボン酸、芳香族ジオール、芳香族ヒドロキシカルボン酸から生成する構造単位を導入することができる。本発明の（B）成分の溶融時での液晶状態を示し始める温度（以下、液晶開始温度という）は、好ましくは150～350℃、さらに好ましくは180～320℃、特に好ましくは200～300℃である。液晶開始温度をこの範囲にすることは、得られる樹脂組成物を好ましい色調と耐熱性と成形加工性バランスの良いものとする。また、液晶開始温度を150～270℃にすることで、特に成形品表面外観上好

ましい。また、液晶開始温度を $250\sim 350^{\circ}\text{C}$ にすることで、得られる組成物の高温における耐摩耗性、耐薬品性、剛性、耐クリープ性、リブ強度などを好ましい範囲で持続することができる。

本発明の(B)成分の熱変形温度(ASTM D 648に準拠、荷重 1.82 MPa)は、好ましくは $130\sim 300^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $150\sim 280^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $170\sim 270^{\circ}\text{C}$ である。熱変形温度をこの範囲にすることは、得られる樹脂組成物を好ましい耐熱性と機械的特性のバランスの比較的良いものとする。また、熱変形温度を $130\sim 270^{\circ}\text{C}$ にすることで、成形加工性、ボス割れやヒンジ特性などが比較的良好な樹脂組成物となる。また、熱変形温度を $210\sim 300^{\circ}\text{C}$ にすることで、得られる樹脂組成物の高温での耐クリープ性、剛性を比較的良好にし、射出成形での成形サイクルを比較的短縮化できる。

本発明の(B)液晶ポリエステル成分の 25°C 、 1 MHz における誘電正接($\tan\delta$)は、好ましくは 0.03 以下であり、さらに好ましくは 0.02 以下である。この誘電正接の値が小さければ小さいほど、誘電損失は小さくなり、この樹脂組成物を電気・電子部品の原料として用いる時、発生する電氣的ノイズが抑制され好ましい。特に 25°C 、高周波数領域下、すなわち $1\sim 10\text{ GHz}$ 領域において、誘電正接($\tan\delta$)は、好ましくは 0.03 以下であり、さらに好ましくは 0.02 以下である。

本発明の(B)液晶ポリエステル成分の見かけの溶融粘度(液晶開始温度 $+30^{\circ}\text{C}$ でずり速度 $100/\text{秒}$)は、好ましくは $100\sim 30000$ ポイズ、さらに好ましくは $100\sim 20000$ ポイズ、特に好ましくは $100\sim 10000$ ポイズである。見かけの溶融粘度をこの範囲にすることは、得られる組成物の流動性を好ましいものとする。本発明の(B)成分の溶融状態(液晶状態)における熱伝導率は、好ましくは $0.1\sim 2.0\text{ W/mK}$ 、さらに好ましくは $0.2\sim 1.5\text{ W/mK}$ 、特に好ましくは $0.3\sim 1.0\text{ W/mK}$ である。溶融状態(液晶状態)での熱伝導率をこの範囲にすることで、得られる組成物の射出成形サイクルを比較的短縮化することができる。

本発明における(A)官能化されたポリフェニレンエーテル樹脂の配合量は、

99～1重量%で、好ましくは90～10重量%で、さらに好ましくは80～20重量%である。この配合量が99重量%より多いと、成形加工性が大きく低下してしまい、1重量%より少ないと、(A)成分の官能基の効力が発揮されず、十分な相容化効果が得られない。

本発明における(B)成分の液晶ポリエステルの配合量は、1～99重量%で、好ましくは10～90重量%で、さらに好ましくは20～80重量%である。この配合量が99重量%より多いと、表面平滑性が出にくく外観低下を招き、高価になってしまう。この配合量が1重量%より少ないと、十分な成形加工性が得られない。

本発明における(C)多価金属元素を含有する化合物とは、I価、II価またはIII価をとりうる金属元素を含有する化合物のことである。本発明の(C)I価、II価またはIII価の金属元素を含有する化合物は、金属を含有する無機化合物または有機化合物である。さらに本発明の(C)成分は、本質的に金属元素を主たる構成成分とする化合物である。

I価、II価またはIII価をとりうる金属元素の具体例として、Li、Na、K、Zn、Cd、Sn、Cu、Ni、Pd、Co、Fe、Ru、Mn、Pb、Mg、Ca、Sr、Ba、Al元素が挙げられる。中でもZn、Sn、Mg、Cd、Alが望ましく、さらにはZn元素がより好ましい。さらにI価、II価またはIII価をとりうる金属元素を含有する化合物の具体例として、上記金属元素の酸化物、硫化物、脂肪族カルボン酸塩が望ましい。すなわち酸化物としては Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 ZnO 、 CdO 、 SnO 、 CuO 、 Cu_2O 、 NiO 、 PdO 、 CoO 、 FeO 、 Fe_2O_3 、 RuO 、 RuO_4 、 MnO 、 MnO_2 、 PbO 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 Al_2O_3 などである。そして、硫化物としては Li_2S 、 Na_2S 、 K_2S 、 ZnS 、 CdS 、 SnS 、 CuS 、 Cu_2S 、 NiS 、 PdS 、 CoS 、 FeS 、 Fe_2S_3 、 RuS 、 RuS_4 、 MnS 、 MnS_2 、 PbS 、 MgS 、 CaS 、 SrS 、 BaS 、 Al_2S_3 などである。そして、脂肪族カルボン酸塩としては、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カドミウム、ステアリン酸すず、ステアリ

ン酸銅、ステアリン酸ニッケル、ステアリン酸パラジウム、ステアリン酸コバルト、ステアリン酸第一鉄、ステアリン酸第2鉄、ステアリン酸ルテニウム、ステアリン酸マンガン、ステアリン酸鉛、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸ストロンチウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸アルミニウムなどである。中でも好ましい具体例は、 ZnO 、 ZnS 、ステアリン酸亜鉛、 CdO 、 MgO 、 Al_2O_3 である。

本発明における(C)多価金属元素を含有する化合物の添加量は、成分(A)と成分(B)の合計100重量部に対して、0.001～5重量部が好ましく、0.01～3重量部がより好ましく、0.1～1重量部がさらに好ましい。この(C)成分の共存により、耐衝撃性が大きく改良される。特にダート衝撃において、飛躍的な向上を得ることができる。(C)成分の添加量が0.001重量部より少ないと十分な耐衝撃性改良効果が得られない。また5重量部を超えると組成物における比重の増大を招くだけである。

本発明における(D)無機充填剤とは、強度付与剤として、ガラス繊維、金属繊維、チタン酸カリウム、炭素繊維、炭化ケイ素、セラミック、窒化ケイ素、マイカ、ネフェリンシナイト、タルク、ウオラストナイト、スラグ繊維、フェライト、ガラスビーズ、ガラスパウダー、ガラスバルーン、石英、石英ガラス、酸化チタン、炭酸カルシウム、などの無機化合物があげられる。中でも、流動性、耐熱性、機械特性、のバランスからガラス繊維、炭素繊維が好ましく用いられ、さらに好ましくはガラス繊維が用いられる。これら無機系の充填剤の形状は限定されるものではなく、繊維状、板状、球状などが任意に選択できる。

また、これらの無機系の充填剤は、2種類以上併用することも可能である。また、必要に応じて、シラン系、チタン系などのカップリング剤で予備処理して使用することができる。

また(D)無機充填剤の配合量は、成分(A)と成分(B)の合計100重量部に対して、0.1～200重量部、好ましくは1～100重量部、さらに好ましくは2～20重量部である。この配合量が0.1より少ないと、十分な剛性と耐熱性が得られにくい。また200重量部より多いと、十分な流動性が得られに

くい。

本発明では、上記の成分の他に、本発明の特徴および効果を損なわない範囲で必要に応じて他の附加的成分、例えば、酸化防止剤、難燃剤（有機リン酸エステル系化合物、無機リン系化合物、芳香族ハロゲン系難燃剤など）、エラストマー（エチレン／プロピレン共重合体、エチレン／1-ブテン共重合体、エチレン／プロピレン／非共役ジエン共重合体、エチレン／アクリル酸エチル共重合体、エチレン／メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン／酢酸ビニル／メタクリル酸グリシジル共重合体およびエチレン／プロピレン-無水マレイン酸共重合体、ABSなどのオレフィン系共重合体、ポリエステルポリエーテルエラストマー、ポリエステルポリエステルエラストマー、ビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体、ビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体の水素添加物）、可塑剤（オイル、低分子量ポリエチレン、エポキシ化大豆油、ポリエチレングリコール、脂肪酸エステル類等）、難燃助剤、耐候（光）性改良剤、造核剤、滑剤、無機系導電付与剤（導電性金属繊維、導電性カーボンブラック、カーボンファイバー等）、各種着色剤、離型剤等を添加してもかまわない。

本発明の樹脂組成物は種々の方法で製造することができる。例えば、単軸押出機、二軸押出機、ロール、ニーダー、ブラベンダープラストグラフ、バンバリーミキサー等による加熱溶融混練方法が挙げられるが、中でも二軸押出機を用いた溶融混練方法が最も好ましい。この際の溶融混練温度は特に限定されるものではないが、通常150～350℃の中から任意に選ぶことができる。

さらには、押出機の第一フィード口から（a）ポリフェニレンエーテルと（b）変性剤を投入し、第一フィード口から第二フィード口の間において、押出機内の温度を調整し、すなわち室温以上かつ（a）の融点以下の温度にて反応混練し、（A）官能化されたポリフェニレンエーテル樹脂を製造したのち、該押出機の第二フィード口以降の温度を（A）成分、（B）成分がともに溶融する温度に設定し、第二フィード口から（B）液晶ポリエステルなどを投入し、該（A）官能化ポリフェニレンエーテルと該（B）液晶ポリエステルなどを押出機内で溶融混練して樹脂組成物を製造する方法も挙げられる。

このようにして得られる本発明の樹脂組成物は、従来より公知の種々の方法、例えば、射出成形、押出成形、中空成形により各種部品の成形品として成形できる。これら成形品は、耐熱性、難燃性、流動性バランスに優れ、本発明において、耐熱部品と呼ばれる。特に耐熱性、難燃性が要求される用途、自動車用耐熱部品あるいは事務機器用耐熱部品に好適である。自動車用耐熱部品は例えば、オルタネーターターミナル、オルタネーターコネクター、ICレギュレーター、ライトディヤード用ポテンシオメーターベース、排気ガスバルブなどの各種バルブ、エンジン冷却水ジョイント、キャブレターメインボディー、キャブレタースベアー、排気ガスセンサー、冷却水センサー、油温センサー、ブレーキパッドウェアセンサー、スロットルポジションセンサー、クランクシャフトポジションセンサー、エアフローメーター、ブレーキパッド磨耗センサー、エアコン用サーモスタットベース、暖房温風フローコントロールバルブ、ラジエーターモーター用ブラッシュホルダー、ウォーターポンプインペラー、タービンペイン、ワイパーモーター部品、デューストリビューター、スタータースイッチ、スターターリレー、トランスミッション用ワイヤーハーネス、ウィンドウウォッシャーノズル、エアコンパネルスイッチ基板、ヒューズ用コネクター、ホーンターミナル、電装部品絶縁板、ステップモーターローター、ブレーキピストン、ソレノイドボビン、エンジンオイルフィルター、点火装置ケースなどの部品、ホイールキャップ、ランプソケット、ランプハウジング、ランプエクステンション、ランプリフレクターなどが好適である。中でも軽量性、耐熱性、難燃性、機械特性のバランスからランプエクステンション、ランプリフレクターが好適である。また、事務機器用耐熱部品は、例えば、エアコン部品、タイプライター部品、ワードプロセッサ部品などに代表される家庭、事務電気製品部品、オフィスコンピューター関連部品、電話機関連部品、ファクシミリ関連部品、複写機関連部品などが好適である。中でも耐熱性、難燃性、機械特性、比重のバランスから複写機のトナー定着ロールの周辺部品が好適である。また、導電性付与剤が添加された本発明の樹脂組成物を成形することにより得られる部品は導電性、流動性、耐熱性、難燃性に優れることから燃料電池用セパレーターに好適である。

本発明における樹脂組成物が優れた物性、とりわけ色調及び黒色異物の少なさに優れる理由は必ずしも明らかではないが、例えば以下のように考察することができる。すなわち、ポリフェニレンエーテルを官能化する際、従来の溶融法では高温を経るため、官能基がさらに変性してしまったり、またポリフェニレンエーテル分子鎖の転移反応などの副反応を誘発し、分子量変化や着色や黒色異物発生の原因となるが、本発明ではポリフェニレンエーテルの融点以下という比較的低温で官能化しているため、好まれざるポリマーの副反応も抑制されていると考えられる。さらに（Ａ）官能化されたポリフェニレンエーテル樹脂の官能基が失活することなく、高い反応性が保持され、その官能基と（Ｂ）液晶ポリエステルが有している水酸基やカルボキシル基との相互作用が向上するためと考えられる。

<実施例>

本発明を以下、実施例に基づいて説明する。但し本発明はその主旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

（製造例１）官能化されたポリフェニレンエーテル（PPE-1）の製造例

a-1：ポリフェニレンエーテル（2，6-ジメチルフェノールを酸化重合して得た還元粘度0.43のポリ（2，6-ジメチル-1，4-フェニレンエーテル）で、示差熱走査型熱量計（DSC）の測定を行い、20℃/分で昇温するとき得られる温度-熱流量グラフのピークトップ温度を融点とした時に、単一のピークを示し、その融点は250℃であったもの。）

b-1：無水マレイン酸

ポリフェニレンエーテル（a-1）10kgと変性剤（b-1）0.05kgとを内部の温度を測定する温度計、オイルジャケット、攪拌機付きのガス注入口がついたオートクレーブ中に入れた。室温にて、ガス注入口を通して、内部を10mmHgまで減圧にした後に、大気圧の窒素を導入し、内部を窒素置換した。

この操作を三回繰り返し、オートクレーブを密封した。減圧・窒素置換時に、系外に出る（a-1）、（b-1）を捕集したところ、系外に出た（a-1）、（b-1）は、それぞれ、0.1kg、及び、0.008kgであった。

オイルジャケットに200℃に設定したオイルを循環し、攪拌機を作動し、1時間攪拌を継続した。オイル循環を止め、内温が室温になるまで放置した後、オートクレーブを開放し、パウダー状の内容物(c-1)を採取した。内容物(c-1)は溶融物を混入しておらず、内容物(c-1)の質量は、10.0kgであった。

内容物(c-1)を50lのアセトンで洗浄しフィルターを用いて濾別した。この操作を5回繰り返し、洗浄された洗浄物1(d-1)及び、濾液1(e-1)を得た。ガスクロマトグラム分析した結果、濾液1(e-1)中に含まれる変性剤(b-1)は、0.005kgであった。洗浄物1(d-1)を乾燥した乾燥物1(f-1)から20g分取したものを、ソックスレー抽出器を用いて40mlのアセトンで環留抽出した。熱アセトンで洗浄された洗浄物2(g-1)及び、抽出液(h-1)を得た。ガスクロマトグラム分析した結果、抽出液(h-1)中に変性剤(b-1)は含まれなかった。

乾燥物1(f-1)1gを内側からポリテトラフロロエチレンシート、アルミシート、鉄板の順に重ねたもの間にはさみ、280℃に温度設定したプレス成形機を用い、10MPaで圧縮成形しフィルム(i-1)を得た。同様の操作で、ポリフェニレンエーテル(a-1)から、フィルム(a-1)を得た。得られたフィルム(i-1)について、日本分光社製FT/IR-420型フーリエ変換赤外分光光度計を用いて、赤外分光測定を行ったところ、(i-1)に対する測定では、 1790 cm^{-1} に、ポリフェニレンエーテルに付加したマレイン酸由来のピークが観測され、変性剤(b-1)の付加量は0.31重量部であることが確認された。

この乾燥物1(f-1)を官能化されたポリフェニレンエーテル(PPE-1)として、実施例に供した。また、この平均粒子径は、 $110\text{ }\mu\text{m}$ であった。

(製造例2) 官能化されたポリフェニレンエーテル(PPE-2)の製造例
仕込み時に、0.3重量部の2,5-ジメチル-2,5-ビス(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサンを加えたこと以外は製造例1と同様の操作を実施し、官能化

されたポリフェニレンエーテル (PPE-2) を得た。変性剤 (b-1) の付加量は 0.40 重量部であることが確認された。また、この平均粒子径は、140 μm であった。

(製造例 3) 官能化されたポリフェニレンエーテル (PPE-3) の製造例
オートクレーブ槽に変性剤 (b-1) 0.5 kg を仕込み、三井鉱山 (株) 社製ヘンシェルミキサー FM10C/I 型と配管で接続した。ヘンシェルミキサーにはポリフェニレンエーテル (a-1) の粉末 2 kg を仕込み、窒素気流で槽内を置換しつつ、600 rpm で攪拌した。その後、ミキサーのジャケットに 200°C のオイルを送り、ポリフェニレンエーテル (a-1) 粉末が 190°C になるまで加熱した。一方、オートクレーブ槽はオイルバスに入れ、槽内の変性剤 (b-1) の温度が 190°C となるように調整した。ポリフェニレンエーテル (a-1) 粉末と変性剤 (b-1) の温度が 190°C で安定した時点で、オートクレーブ槽からヘンシェルミキサーの方向へ窒素 1 L/分を流し、ヘンシェルミキサーには変性剤 (b-1) と窒素の混合ガスが送られた。この時、ヘンシェルミキサーの窒素の出口バルブを解放し、変性剤 (b-1) と窒素の混合ガスが連続的に流通できるようにした。そのまま攪拌とガスの流通を 20 分間継続した。20 分後、装置ジャケットから 200°C オイルを抜き取り、代わりに室温のオイルを送ってミキサー槽内のポリフェニレンエーテル粉末を室温にまで冷却した。そして得られたポリフェニレンエーテル粉末に対し、実施例 1 と同様に、熱アセトンにて抽出操作を行い、未反応の変性剤 (b-1) を除去し、官能化されたポリフェニレンエーテル (PPE-3) を得た。変性剤 (b-1) 付加量は 0.56 重量部であった。また、この平均粒子径は、120 μm であった。

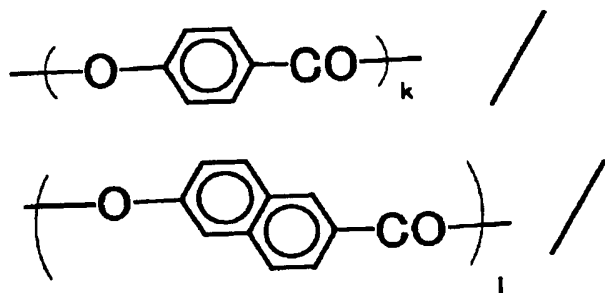
(参考例 1) ポリフェニレンエーテル (PPE-4) の参考例
製造例 1 で用いた原料であるポリフェニレンエーテル (a-1) 粉末をそのままポリフェニレンエーテル (PPE-4) とした。また、この平均粒子径は、90 μm であった。

(参考例 2) 溶融変性ポリフェニレンエーテル (PPE-5) の参考例

ポリフェニレンエーテル (a-1) 100 重量部に対して、1 重量部の変性剤 (b-1) を、300°C に設定したベントポート付き二軸押出機 (ZSK-25 ; WERNER & PFLEIDERER 社製) で、溶融混練することによって反応を行い、得られたペレットを粉碎し、アセトンにて洗浄操作を実施することによって溶融変性ポリフェニレンエーテル (PPE-5) を得た。変性剤 (b-1) の付加量は 0.41 重量部であることが確認された。また、この平均粒子径は、900 μm であった。

(製造例 4) 液晶ポリエステル (LCP-1) の製造例

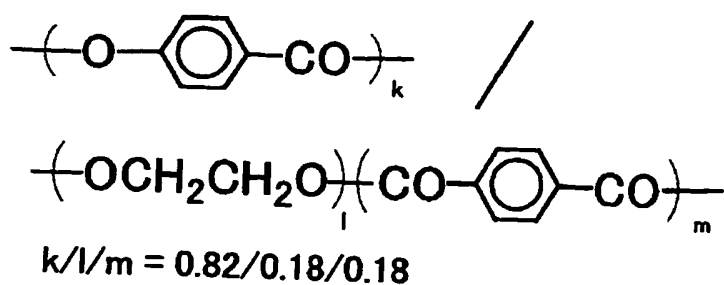
窒素雰囲気下において、p-ヒドロキシ安息香酸、2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸、無水酢酸を仕込み、加熱溶融し、重縮合することにより、以下の理論構造式を有する液晶ポリエステル (LCP-1) を得た。なお、組成の成分比はモル比を表す。



$$k/l = 0.73/0.27$$

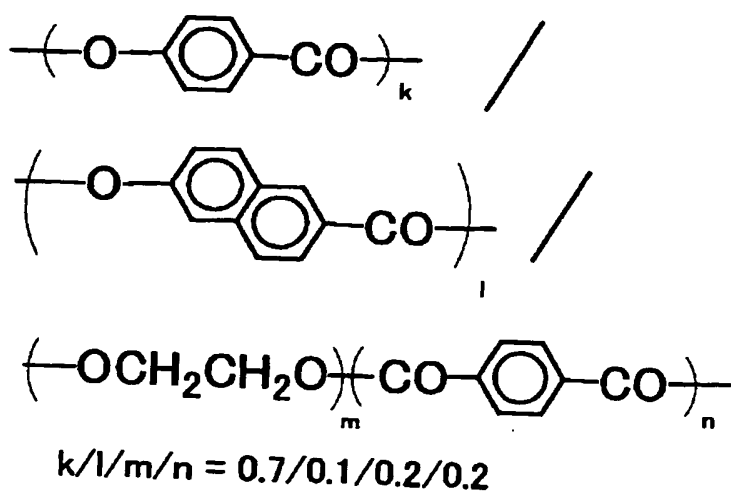
(製造例 5) 液晶ポリエステル (LCP-2) の製造例

窒素雰囲気下において、p-ヒドロキシ安息香酸、ポリエチレンテレフタレート、無水酢酸を仕込み、加熱溶融し、重縮合することにより、以下の理論構造式を有する液晶ポリエステル (LCP-2) を得た。なお組成の成分比はモル比を表す。



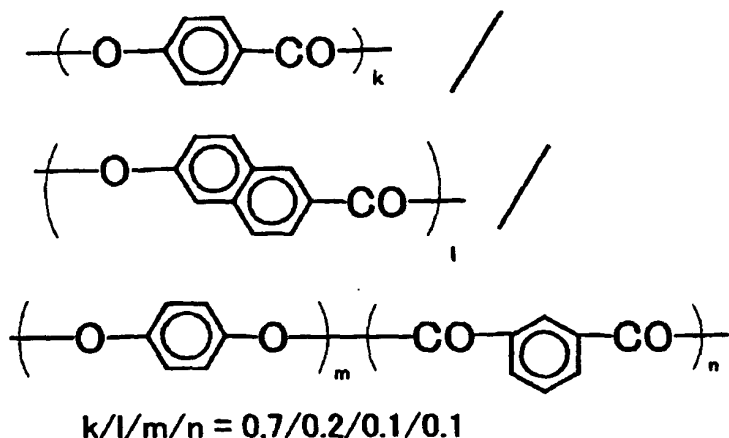
(製造例 6) 液晶ポリエステル (LCP-3) の製造例

窒素雰囲気下において、p-ヒドロキシ安息香酸、2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸、ポリエチレンテレフタレート、無水酢酸を仕込み、加熱溶融し、重縮合することで以下の理論構造式を有する液晶ポリエステル (LCP-3) を得た。
なお、組成の成分比はモル比を表す。



(製造例 7) 液晶ポリエステル (LCP-4) の製造例

窒素雰囲気下において、p-ヒドロキシ安息香酸、2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸、ハイドロキノン、イソフタル酸、無水酢酸を仕込み、加熱溶融し、重縮合することで以下の理論構造式を有する液晶ポリエステル (LCP-4) を得た。
なお、組成の成分比はモル比を表す。



(参考例 3) 添加剤マスターバッチペレット (MB) の参考例

トリス (2、4-ジ-tert-ブチルフェニル) フォスファイト (マーク 2112、旭電化 (株) 製) を 23 重量部、酸化亜鉛 (特級グレード、和光純薬 (株) 製) を 23 重量部、硫化亜鉛 (特級グレード、和光純薬 (株) 製) を 23 重量部、ポリスチレン (H9405、A&M (株) 製) を 31 重量部をドライブレンドした後、230℃に設定したベントポート付き二軸押出機 (ZSK-25; WERNER & PFLEIDERER 社製) で、熔融混練することによって安定剤マスターバッチペレットを得た。これを安定剤 (以下「MB」と略す。) として実施例に供した。

各樹脂組成物の物性を、以下の方法に従って評価した。

(1) 成形

得られたペレットを、シリンダー温度 330/330/320/310℃、射出速度 85%、金型温度 90℃に設定した射出成形機 [IS-80EPN: 東芝機械 (株) 社製] を用いて成形を行った。ただし、実施例 10 および 11、比較例 4 については、得られたペレットを、シリンダー温度 275/275/265/255℃、射出速度 60%、金型温度 70℃に設定して成形を行った。

(2) 色調

長さ90mm、幅50mm、厚さ2.5mmの平板状成形片を成形し、装置はカラーメーター（ZE2000、日本電色工業（株）製）を用い、23℃における成形品のL、a、bを測定した。そして以下の式に従って白色度：W（Lab）を算出した。白色度が高いほど、色調に優れることを意味する。

$$W(Lab) = 100 - ((100 - L)^2 + a^2 + b^2)^{1/2}$$

（3）黒色異物の少なさ

成形時、5分間滞留させ、上記（1）の条件にて、90×50×2.5mmの平板を成形し、得られた成形板を粉碎し、全量をクロロホルム100mlに溶解させた後、この溶液を直径10cmのろ紙でろ過した。ろ過終了後、ろ紙上の黒色異物の数を肉眼で数えた。白色の固形物はクロロホルムに不溶の液晶ポリエステルや無機充填剤であり、これはカウントからはずした。

（4）流動性

得られたペレットを、上記（1）の成形条件にて、厚さ3.2mmのASTMダンベル試験片を成形するに際し、1mmショートするときのゲージ圧力を測定した。後述の表中、この圧力をSSP（MPa）（「Short Shot Pressure」を略した。）と表す。

（5）耐熱性（DTUL）

得られたペレットを、上記（1）の成形条件にて、厚さ3.2mmのASTMタンザク試験片を成形した。得られた成形片を用いて、1.82MPa荷重下での加熱変形温度を測定した。

（6）難燃性

厚み1.6mm×長さ127mm×幅12.7mmのASTMタンザク試験片を成形し、Underwriters LaboratoriesのUL-94垂直燃焼試験に基づき、燃焼試験を実施した。すなわち、5本の試験片について燃焼試験を実施し、10秒間の接炎後、炎を離してから炎が消えるまでの燃焼時間を t_1 （秒）とし、再び10秒間の接炎後、炎を離してから炎が消えるまでの燃焼時間を t_2 （秒）とし、各5本について、 t_1 と t_2 の平均燃焼時間を求めた。また、UL-94の規格にしたがって、V-0、V-1、V-2の判定を実施した。

(7) 曲げ特性

オートグラフ (AG-5000、島津製作所 (株) 社製)、厚み 3.2 mm の ASTM タンザク試験片を用い、スパン間 50 mm、試験速度 3 mm/min で曲げ試験を実施し、曲げ弾性率 (FM) 及び曲げ強度 (FS) を測定した。

(8) 引張特性

オートグラフ (AG-5000、島津製作所 (株) 社製)、厚み 3.2 mm の ASTM ダンベル試験片を用い、チャック間距離 115 mm、試験速度 20 mm/min で引っ張り試験を実施し、引張弾性率 (TM) 及び引張強度 (TS) を測定した。

(9) 耐衝撃性

(9-1) ダート衝撃および延性破壊

上記 (2) と同様の試験片を用い、ダートインパクトテスター (東洋精機 (株) 社製) を用い、落下荷重 6.5 kg、落下高さ 100 cm にて測定を行い、破壊の際の亀裂エネルギーと伝搬エネルギーの和である全吸収エネルギーの値をダート衝撃 (J/m) とした。大きい方が、耐衝撃性に優れることを意味する。また、破壊試験後の平板試験片を厚み方向から見たときに、おもりの落下した部分が延びたように変形しているものを延性破壊、完全にくりぬかれ、変形がなく、フラットなものを脆性破壊と定義する。以下の判断基準に基づいて延性破壊性の判定を行った。試験回数 $n = 5$ とした。

○ : $n = 5$ いずれも延性破壊したもの。

△ : $n = 5$ のうち、1 ~ 4 回延性破壊し、残りが脆性破壊であったもの。

× : $n = 5$ いずれも脆性破壊したもの。

[実施例 1 ~ 5、8]

官能化されたポリフェニレンエーテル (PPE-1、PPE-2、PPE-3) と液晶ポリエステル (LCP-1、LCP-2、LCP-3、LCP-4) を表 1 に示す割合 (重量部) で、250 ~ 300 °C に設定したベントポート付き二軸押出機 (ZSK-25 ; WERNER & PFLEIDERER 社製) を用いて溶

融混練しペレットとして得た。このペレットを用い、上に示した方法により成形加工し物性評価を実施した。その結果を表1に示した。

[実施例6、9、11]

官能化されたポリフェニレンエーテル樹脂として、官能化されたポリフェニレンエーテル（PPE-1、PPE-3）と液晶ポリエステル（LCP-2、LCP-3、LCP-4）を用いることと、ガラス繊維（マイクログラスRES03-TP30、日本硝子繊維社製、以下「GF」と略すことがある。）をサイドフィードしながら添加し、表1に示す割合（重量部）にしたこと以外は実施例1と同様に実施し、ペレットを得た後、上に示した方法により成形加工し物性評価を実施した。その結果を表1に示した。

[実施例7]

官能化されたポリフェニレンエーテル樹脂として、官能化されたポリフェニレンエーテル（PPE-1）とハイインパクトポリスチレン（H9405、A&M社製、以下「HIPS」と略すことがある。）を用い、各成分を表1に示す割合に配合すること以外は実施例1と同様に実施し、ペレットを得た後、上に示した方法により成形加工し物性評価を実施した。その結果を表1に示した。

[比較例1]

官能化されたポリフェニレンエーテル（PPE-1）の代わりに、官能化されていないポリフェニレンエーテル（PPE-4）を用いたこと以外は、実施例1と同様に実施し、ペレットを得た。このペレットを用い、上に示した方法により成形加工し物性評価を実施した。その結果を表1に示した。

[比較例2]

官能化されたポリフェニレンエーテル（PPE-1）の代わりに、溶融変性されたポリフェニレンエーテル（PPE-5）を用いたこと以外は、実施例1と同

様に実施し、ペレットを得た。このペレットを用い、上に示した方法により成形加工し物性評価を実施した。その結果を表1に示した。

[比較例3]

液晶ポリエステルを用いなかったこと以外は、実施例1と同様に実施し、ペレットを得た。このペレットを用い、上に示した方法により成形加工し物性評価を実施した。その結果を表1に示した。

[実施例10、11]

表1に示す割合（重量部）にしたこととベントポート付き二軸押出機の設定温度を170～275℃に設定したこと以外は実施例1と同様に実施し、ペレットを得た。このペレットを用い、上に示した方法により成形加工し物性評価を実施した。その結果を表1に示した。

[比較例4]

官能化されたポリフェニレンエーテル（PPE-1）の代わりに、官能化されていないポリフェニレンエーテル（PPE-4）を用いたこと以外は、実施例10と同様に実施し、ペレットを得た。このペレットを用い、上に示した方法により成形加工し物性評価を実施した。その結果を表1に示した。

表 1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	比較例1	比較例2	比較例3	実施例10	実施例11	比較例4
(A)	PPE-1	95	93	90		85	90					100	40		
	PPE-2				95	97								40	
	PPE-3							95	80						
	PPE-4									95					40
	PPE-5										95				
	HIPS						5								
(B)	LCP-1	5	4	10	4			2.5		5	5		60		60
	LCP-2		3					2.5	10						
	LCP-3					3	5	5	10						
	LCP-4				1									60	
(D)	GF						2		10					20	
色調	白色度W(Lab)	59.3	62.8	64.9	58.8	53.3	69.4	62.2	63.3	71.1	50.4	48.6	6.9	79.2	78.4
黒色異物の少なさ		15	8	6	12	19	9	16	14	11	61	88	103	2	5
流動性	SSP(MPa)	5.2	5.1	4.3	5.2	5.3	3.2	3.5	4.9	3.6	5.7	5.5	8.3	2.2	3.1
耐熱性	DTUL(°C)	185	183	181	184	185	185	179	185	186	182	182	185	174	187
難燃性	平均燃焼時間(秒)	7.4	12	8.0	8.0	9.3	4.9	8.8	7.8	6.2	8.5	13	11	4.2	3.5
	(UL)	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1	V-0	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1	V-0	V-0
曲げ特性	FM(GPa)	2.77	2.89	3.04	2.80	2.73	3.21	2.69	2.99	3.52	2.80	2.79	2.52	6.37	8.78
	FS(MPa)	114	126	120	121	112	128	110	117	127	121	123	111	143	181
引張特性	TM(GPa)	1.76	1.83	2.02	1.73	1.74	2.21	1.71	1.79	2.22	1.73	1.76	1.84	2.85	3.32
	TS(MPa)	78	77	66	74	76	81	68	79	84	74	74	73	113	129

表1が示すように、本発明の官能化されたポリフェニレンエーテルと液晶ポリエステルからなる樹脂組成物は、色調と成形加工性と耐熱性と難燃性と機械特性が同時に十分なレベルで達成でき、特に色調と黒色異物の少なさに極めて優れることがわかる。色調に優れることは、成形製品の意匠の幅が広がる利点がある。さらに黒色異物は、樹脂組成物の一部が押出時、成形時高温下に滞留した際、炭化が進行したために発生したものと考えられ、絶縁性や物性低下に影響を与えうるものであり、この含有量は少なければ少ないほどよい。また電子回路部品においては、黒色異物は絶縁性だけでなく、誘電損失特性にも大きな悪影響を与えることがある。すなわち電気信号の伝達の妨げになり、製品における致命的な欠陥につながる。以上のことから、ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物にとって、黒色異物を減らすことができる意義は極めて大きい。また本発明の樹脂組成物は成形滞留しても黒色異物が極めて少ないことから、成形加工時の熱安定性にも非常に優れることを意味し、産業界にとって、この発明は工業的利用価値が極めて高い。

[実施例12～17]

(C) 多価金属元素を含有する化合物として、ZnO（特級グレード、和光純薬（株）製）、ZnS（特級グレード、和光純薬（株）製）、参考例3で得られた添加剤マスターバッチベレット（MB）、ステアリン酸亜鉛（特級グレード、和光純薬（株）製、表中「St₂Zn」と記した。）、SnO（特級グレード、和光純薬（株）製）、MgO（特級グレード、和光純薬（株）製）のいずれかから選択された化合物を表2に示す割合で添加したこと以外は、実施例1～6と同様に実施し、ベレットを得た。このベレットを用い、上に示した方法により成形加工し物性評価を実施した。その結果を表2に示した。

[実施例18]

ZnO（特級グレード、和光純薬（株）製）を0.15phr添加したこと以外は、実施例8と同様に実施し、ベレットを得た。このベレットを用い、上に示

した方法により成形加工し物性評価を実施した。その結果を表 2 に示した。

〔比較例 5〕

官能化されたポリフェニレンエーテル（PPE-1）の代わりに、官能化されていないポリフェニレンエーテル（PPE-4）を用いたこと以外は、実施例 1 2 と同様に実施し、ペレットを得た。このペレットを用い、上に示した方法により成形加工し物性評価を実施した。その結果を表 2 に示した。

〔比較例 6〕

官能化されたポリフェニレンエーテル（PPE-1）の代わりに、溶融変性されたポリフェニレンエーテル（PPE-5）を用いたこと以外は、実施例 1 2 と同様に実施し、ペレットを得た。このペレットを用い、上に示した方法により成形加工し物性評価を実施した。その結果を表 2 に示した。

表 2

	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	比較例5	比較例6
(A)	PPE-1	95	93	90	95	97	95	95	
	PPE-2								
	PPE-3								
	PPE-4								
	PPE-5								
(B)	LCP-1	5	4	10	4		2.5	5	5
	LCP-2		3				2.5		
	LCP-3					3			
	LCP-4				1	10			
(C)	種類(添加量phr)	ZnO (0.15)	ZnO (0.15) ZnS (0.15)	MB (1.0)	Si2Zn (0.15)	SnO (0.15)	ZnO (0.15)	ZnO (0.15)	ZnO (0.15)
(D)	GF								
耐衝撃性	ダート(J/m)	54.4	52.4	54.3	56.1	39.1	50.4	8.6	6.4
延性破壊		○	○	○	○	△	○	×	×
色調	白色度W(Lab)	81.1	84.2	85.3	80.8	55.1	62.2	51.2	50.3
黒色異物の少なさ		10	14	5	10	19	8	85	132
流動性	SSP(MPa)	5.5	5.3	4.4	5.7	5.6	5.4	7.2	6.9
耐熱性	DTUL(°C)	184	183	182	182	184	185	182	182
難燃性	平均燃焼時間(秒)	7.8	8.2	9.8	11.1	8.2	8.5	11.3	17
	(UL)	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1
曲げ特性	FM(GPa)	2.78	2.92	3.11	2.71	2.72	2.91	2.79	2.76
	FS(MPa)	111	127	122	116	114	115	118	117
引張特性	TM(GPa)	1.79	1.81	2.04	1.70	1.73	1.78	1.71	1.73
	TS(MPa)	76	76	65	72	78	80	71	72

表2が示すように、本発明の樹脂組成物において多価金属元素を含有する化合物を微量添加することにより、すなわち固相状態で官能化されたポリフェニレンエーテル系樹脂と液晶ポリエステルと多価金属元素を含有する化合物を特定量配合することにより、色調、黒色異物の少なさ、流動性、耐熱性、難燃性、機械特性に加え、ダート衝撃特性が極めて高いレベルで達成できることがわかる。

<産業上の利用可能性>

本発明により、色調と成形加工性と耐熱性と難燃性と機械特性が同時に十分なレベルで達成でき、特に色調と異物の少なさに極めて優れる樹脂組成物を提供することが可能となった。

請 求 の 範 囲

1. (A) (a) ポリフェニレンエーテル100重量部と、(b) 共役非芳香族ジエン化合物、1個のジエノフィル基を有するジエノフィル化合物、又はこれらのジエン又はジエノフィル化合物の前駆体より選択される変性剤0.01～10.0重量部との混合物を、室温以上かつ(a)の融点以下の反応温度で反応して得られる官能化されたポリフェニレンエーテル樹脂99～1重量%と、(B) 液晶ポリエステル1～99重量%を熔融混練して得られる樹脂組成物。

2. (A) 官能化されたポリフェニレンエーテル樹脂が、平均粒子径10～500 μ mの粉体である請求の範囲第1項記載の樹脂組成物。

3. (A) 官能化されたポリフェニレンエーテル樹脂を得るための反応温度が、室温以上かつ(a)のガラス転移温度以下の範囲である請求の範囲第1項に記載の樹脂組成物。

4. (A) 官能化されたポリフェニレンエーテル樹脂を得るための反応温度が、120℃以上220℃以下の範囲である請求の範囲第1項に記載の樹脂組成物。

5. (b) 変性剤が、(i) 炭素-炭素二重結合と(ii) 少なくとも1個のカルボキシル基、酸化アシル基、イミノ基、イミド基、水酸基、エポキシ基のうち少なくとも1種とを分子構造内に持つ化合物である請求の範囲第1項に記載の樹脂組成物。

6. (b) 変性剤が、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、フェニルマレイミド、イタコン酸、グリシジルメタクリレート of the いずれかである請求の範囲第1項に記載の樹脂組成物。

7. (b) 変性剤が、無水マレイン酸である請求の範囲第1項に記載の樹脂組成物。

8. (A) と (B) の合計 100 重量部に対して、(C) 多価金属元素を含有する化合物が 0.001～5 重量部添加された請求の範囲第1項に記載の樹脂組成物。

9. (C) 多価金属元素を含有する化合物が、ZnO、ZnS、SnO、SnS、ステアリン酸亜鉛、酢酸亜鉛およびMgOから選ばれる1種以上である請求の範囲第8項に記載の樹脂組成物。

10. (A) と (B) の合計 100 重量部に対して、(D) 無機充填剤が 0.1～200 重量部添加された請求の範囲第1項に記載の樹脂組成物。

11. (A) と (B) の合計 100 重量部に対して、(D) 無機充填剤が 0.1～200 重量部添加された請求の範囲第8項に記載の樹脂組成物。

12. 請求の範囲第1項乃至第11項のいずれかに記載の樹脂組成物から成形することにより得られる耐熱部品。

13. 耐熱部品が自動車用耐熱部品または事務機器用耐熱部品である請求の範囲第12項に記載の耐熱部品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/03458

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L71/12, C08L67/00, C08G65/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L71/00-71/14, C08L67/00, C08G65/00-65/48

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
EA	JP, 2000-191769, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 11 July, 2000 (11.07.00), Claims (Family: none)	1-13
X	US, 5278254, A (Sumitomo Chemical Company), 11 January, 1994 (11.01.94), Claims; column 13, lines 53 to 65; example 5 & EP, 542232, A & CA, 2082606, A & JP, 5-239323, A	1-8, 10-13
A	JP, 10-114857, A (General Electric Company), 06 May, 1998 (06.05.98), Claims & EP, 823457, A & KR, 98018531, A & SG, 69205, A	1-13
A	JP, 9-137056, A (General Electric Company), 27 May, 1997 (27.05.97), Claims & EP, 747438, A & US, 5698632, A & CN, 1140184, A	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 June, 2001 (26.06.01)

Date of mailing of the international search report

10 July, 2001 (10.07.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/03458

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 7-508550, A (Akzo Novel N.V.), 21 September, 1995 (21.09.95), Claims & WO, 94/01485, A & EP, 648240, A & US, 5523360, A	1-13
A	JP, 6-322258, A (Sumitomo Chemical Company, Limited), 22 November, 1994 (22.11.94), Claims (Family: none)	1-13
A	JP, 5-86228, A (Mazda Motor Corporation), 06 April, 1993 (06.04.93), Claims & EP, 535650, A	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C 08 L 71/12, C 08 L 67/00, C 08 G 65/48

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C 08 L 71/00-71/14, C 08 L 67/00, C 08 G 65/00-65/48

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2001年

日本国実用新案登録公報 1996-2001年

日本国登録実用新案公報 1994-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EA	J P, 2000-191769, A (旭化成工業株式会社) 11. 7月. 2000 (11. 07. 00) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-13
X	US, 5278254, A (Sumitomo Chemical Company) 11. 1月. 1994 (11. 01. 94) 特許請求の範囲、第13欄第53-65行及びExample 5 & E P, 542232, A & C A, 2082606, A & J P, 5-239 323, A	1-8, 10-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26. 06. 01

国際調査報告の発送日

10.07.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉澤 英一

4 J

9543

電話番号 03-3581-1101 内線 3493

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 10-114857, A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニー) 6. 5月. 1998 (06. 05. 98) 特許請求の範囲&EP, 823457, A&KR, 98018531, A&SG, 69205, A	1-13
A	JP, 9-137056, A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニー) 27. 5月. 1997 (27. 05. 97) 特許請求の範囲&EP, 747438, A&US, 5698632, A&CN, 1140184, A	1-13
A	JP, 7-508550, A (アクゾ ノーベル ナムローゼ フェンノートシャップ) 21. 9月. 1995 (21. 09. 95) 特許請求の範囲&WO, 94/01485, A&EP, 648240, A&US, 5523360, A	1-13
A	JP, 6-322258, A (住友化学工業株式会社) 22. 11月. 1994 (22. 11. 94) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-13
A	JP, 5-86228, A (マツダ株式会社) 6. 4月. 1993 (06. 04. 93) 特許請求の範囲&EP, 535650, A	1-13